



(11)

EP 2 117 318 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
27.10.2010 Patentblatt 2010/43

(51) Int Cl.:
A01N 57/12 (2006.01) **A01N 51/00** (2006.01)
A01N 47/40 (2006.01) **A01N 47/06** (2006.01)
A01P 7/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **07856449.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2007/010644

(22) Anmeldetag: **07.12.2007**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2008/074407 (26.06.2008 Gazette 2008/26)

(54) **PENETRATIONSFÖRDERER FÜR INSEKTIZIDE**

PENETRATION ENHANCER FOR INSECTICIDES

ACTIVATEUR DE PENETRATION POUR INSECTICIDES

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC MT NL PL PT RO SE
SI SK TR**

(30) Priorität: **18.12.2006 EP 06026144**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.11.2009 Patentblatt 2009/47

(73) Patentinhaber: **Bayer CropScience AG
40789 Monheim (DE)**

(72) Erfinder:
• **BAUR, Peter
56938 Schondorf (DE)**
• **VERMEER, Ronald
51371 Leverkusen (DE)**

• **SÜSSMANN, Rainer
65549 Limburg (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A2- 0 579 052 WO-A-00/56146
WO-A-01/47356 DE-A1- 3 513 889
GB-A- 2 022 070 US-A- 5 674 517**

• **DATABASE WPI Week 199703 Thomson
Scientific, London, GB; AN 1997-029410
XP002434499 & JP 08 291004 A (NIPPON
KAYAKU KK) 5. November 1996 (1996-11-05)**
• **DATABASE WPI Week 198211 Thomson
Scientific, London, GB; AN 1982-21087E
XP002434500 & JP 57 024303 A (MITSUI TOATSU
CHEM INC) 8. Februar 1982 (1982-02-08)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 117 318 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft das Gebiet des chemischen Pflanzenschutzes, insbesondere die Verwendung einer speziellen Verbindung als Penetrationsförderer für agrochemische Wirkstoffe aus der Gruppe der Insektizide sowie Pflanzenschutzmittel enthaltend diese Verbindung. Bei der Verbindung handelt es sich um Tributoxyethylphosphat (CAS Regno: 78-51-3; im folgenden als TBEP bezeichnet).

[0002] Die Förderung der Penetration von Insektiziden in Pflanzen wird durch 'Penetrationsförderer' bewirkt. Unter dem Begriff Penetrationsförderer werden Verbindungen verstanden, welche die Aufnahme von Insektiziden durch die Kutikula einer Pflanze in die Pflanze fördern, d.h. die Aufnahmegeschwindigkeit beschleunigen und/oder die aufgenommene Menge des Wirkstoffs in die Pflanze erhöhen, damit die Insektizide wirksam werden können nach Befall der Pflanze durch die Schadorganismen.

[0003] Stoffe, welche die Penetration von Insektiziden durch die Kutikula der Pflanze erhöhen sind wertvolle Hilfsstoffe im chemischen Pflanzenschutz. Verschiedene Stoffklassen sind als Penetrationsförderer bereits bekannt (siehe z.B. WO 20051104844 A). DE 3513889 A1 behandelt allgemein Penetrationsförderer als "Aktivator" für Biozide und in EP 579052 A2 werden als Penetrationsförderer Verbindungen aus der Gruppe Alkylphosphate, wie Tributylphosphat und Tripropylphosphat, beschrieben. Trotzdem besteht unter verschiedenen Gesichtspunkten immer noch ein Bedarf an weiteren Verbindungen mit vorteilhafteren Eigenschaften.

[0004] Aufgabe der Erfindung ist es daher, weitere vorteilhafte Stoffe mit penetrationsfördernden Eigenschaften für agrochemische Wirkstoffe bereitzustellen. Es wurde nun überraschend gefunden, dass sich das Lösungsmittel TBEP im Gegensatz zu vielen anderen Lösungsmitteln in bestimmten niedrigeren Aufwandmengen und bestimmten Mischungsverhältnissen zum Wirkstoff zur Erhöhung der Penetration von Insektiziden durch die Kutikula der Pflanze und damit zur biologischen Wirkungssteigerung von Pflanzenschutzmitteln eignet.

[0005] TBEP ist schon als Lösungsmittel in entsprechend hohen Aufwandmengen im Pflanzenschutz bekannt, wie in Herbiziden (siehe z.B. WO 01147356 A1, EP 1251736 B1, WO 00/56146 A1, EP 1164842 B1) und Insektiziden (siehe z.B. JP 08291004 A, US 5674517 A). Aus GB 2022070 A ist TBEP bekannt zur Entblätterung, wobei es in Verhältnissen von (TBEP : Wirkstoff) 2:1 bis 4 : 1 den zu herbiziden Wirkstoffen zugesetzt wurde. Auf dem Gebiet der Fungizide scheint die Verwendung von TBEP als Penetrationsförderer noch unbekannt zu sein.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Förderung der Penetration, wobei man die Komponenten

- (A) einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der Insektizide,
- (B) Tributoxyethylphosphat (TBEP) in Dosierungen von 2, 5 bis 150,0 g/ha und
- (C) gegebenenfalls einen oder mehrere Emulgatoren, vorzugsweise aus der Gruppe der ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren und deren Gemische mit HLB-Werten von 10 bis 17,

gleichzeitig oder sequentiell auf die von den Schadorganismen befallenen Pflanzen appliziert.

[0007] Ebenso Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des hier beschriebenen Verfahrens, wobei man die Komponenten gleichzeitig oder sequentiell auf die von den Schadorganismen befallenen Pflanzen appliziert.

[0008] Da der Wirkmechanismus von TBEP als Penetrationsförderer grundsätzlich unabhängig von der Art des eingesetzten agrochemischen Wirkstoffs ist, kommen alle Wirkstoffe in Frage aus der Gruppe der Insektizide, deren biologische Wirksamkeit gegen Insekten im weiteren Sinne, im folgenden als Schadorganismen bezeichnet, durch erhöhtes Eindringen in eine Kulturpflanze gesteigert werden kann.

[0009] Vorzugsweise genannt seien Wirkstoffe aus der Gruppe der Insektizide, umfassend auch Akarizide, Nematizide, Molluskizide, Rodentizide, Repellents, sowie Pflanzennährstoffe, die über systemische Eigenschaften verfügen, sowie als Kombinationspartner in Frage kommende Kontaktmittel. Im folgenden beinhaltet der Begriff Insektizide sowohl Insektizide wie auch Akarizide, Nematizide und Molluskizide, Rodentizide und Repellents soweit aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht.

[0010] Weiterhin bevorzugt innerhalb der oben genannten Gruppen sind systemische Wirkstoffe, d.h. solche die von der Pflanze durch die Blätter oder über die Wurzeln aufgenommen und im Saftstrom, dem Transportsystem oder Pflanze, weitergeleitet werden. Besonders bevorzugt sind solche Wirkstoffe, die einen Log P Wert von ≤ 4 aufweisen (bestimmt gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V. A8 durch HPLC, Gradientenmethode, Acetonitril / 0,1 % wässrige Phosphorsäure), insbesondere solche mit einem Log P Wert von ≤ 4 und $\geq 0,1$.

[0011] Beispiele für einzelne Wirkstoffe aus der Gruppe der Insektizide, umfassend auch Akarizide und/oder Nematizide sind:

Acetylcholinesterase (AChE) Inhibitoren
 Carbamate,
 zum Beispiel Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allylcarb, Aminocarb, Bendiocarb, Benfuracarb, Bufencarb, Butacarb, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Dimetilan, Ethiofencarb,

Fenobucarb, Fenothiocarb, Formetanate, Furathiocarb, Isoprocarb, Metamsodium, Methiocarb, Methomyl, Metolcarb, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Trimethacarb, XMC, Xylcarb, Triazamate Organophosphate,

zum Beispiel Acephate, Azamethiphos, Azinphos (-methyl, -ethyl), Bromophos-ethyl, Bromfenvinfos (-methyl), Butathiofos, Cadusafos, Carbophenothion, Chlorethoxyfos, Chlorfenvinphos, Chlormephos, Chlorpyrifos (-methyl/-ethyl), Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Chlorfenvinphos, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos/DDVP, Dicrotophos, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dioxabenzofos, Disulfoton, EPN, Ethion, Ethoprophos, Etrimfos, Famphur, Fenamiphos, Fenitrothion, Fensulfothion, Fenthion, Flupyrazofos, Fonofos, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Heptenophos, Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isopropyl O-salicylate, Isoxathion, Malathion, Mecarbam, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Parathion (-methyl/-ethyl), Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Pirimiphos (-methyl/-ethyl), Profenofos, Propaphos, Propetamphos, Prothiofos, Prothoate, Pyraclofos, Pyridaphenthion, Pyridathion, Quinalphos, Sebufos, Sulfotep, Sulprofos, Tebupirimfos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Triclorfon, Vamidothion

Natrium-Kanal-Modulatoren / Spannungsabhängige Natrium-Kanal-Blocker Pyrethroide, zum Beispiel Acrinathrin, Allethrin (d-cis-trans, d-trans), Beta-Cyfluthrin, Bifenthrin, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Chlovaporthrin, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethan, Cis-Permethrin, Clopythrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cypermethrin (alpha-, beta-, theta-, zeta-), Cyphenothrin, Deltamethrin, Empenthrin (1R-isomer), Esfenvalerate, Etofenprox, Fenfluthrin, Fenpropathrin, Fenpyrithrin, Fenvalerate, Flubrocycythrinate, Flucythrinate, Flufenprox, Flumethrin, Fluvalinate, Fubfenprox, Gamma-Cyhalothrin, Imiprothrin, Kadethrin, Lambda-Cyhalothrin, Metofluthrin, Permethrin (cis-, trans-), Phenothrin (1 R-trans isomer), Prallethrin, Profluthrin, Protrifenbute, Pyresmethrin, Resmethrin, RU 15525, Silafluofen, Tau-Fluvalinate, Tefluthrin, Terallethrin, Tetramethrin (-1 R- isomer), Tralomethrin, Transfluthrin, ZXI 8901, Pyrethrins (pyrethrum)

DDT

Oxadiazine,

zum Beispiel Indoxacarb

Semicarbazon,

zum Beispiel Metaflumizon (BAS3201)

Acetylcholin-Rezeptor-Agonisten/-Antagonisten

Chloronicotinyne,

zum Beispiel Acetamiprid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Nitenpyram, Nithiazine, Thiacloprid, Thiamethoxam Nicotine, Bensultap, Cartap

Acetylcholin-Rezeptor-Modulatoren

Spinosyne,

zum Beispiel Spinosad

GABA-gesteuerte Chlorid-Kanal-Antagonisten

Organochlorine,

zum Beispiel Camphechlor, Chlordane, Endosulfan, Gamma-HCH, HCH, Heptachlor, Lindane, Methoxychlor Fiprole,

zum Beispiel Acetoprole, Ethiprole, Fipronil, Pyrafluprole, Pyriprole, Vaniliprole

Chlorid-Kanal-Aktivatoren

Mectine,

zum Beispiel Abamectin, Enamectin, Enamectin-benzoate, Ivermectin, Lepimectin, Milbemycin

Juvenilhormon-Mimetika,

zum Beispiel Diofenolan, Epofenonane, Fenoxycarb, Hydroprene, Kinoprene, Methoprene, Pyriproxifen, Triprene

Ecdysonagonisten/disruptoren

Diacylhydrazine,

zum Beispiel Chromafenozide, Halofenozide, Methoxyfenozide, Tebufenozide

Inhibitoren der Chitinbiosynthese

Benzoylhamstoffe,

zum Beispiel Bistrifluron, Chloflauzuron, Diflubenzuron, Fluazuron, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Lufenuron, Novaluron, Noviflumuron, Penfluron, Teflubenzuron, Triflumuron

Buprofezin

Cyromazine

Inhibitoren der oxidativen Phosphorylierung, ATP-Disruptoren

Diafenthiuron

Organozinnverbindungen,

zum Beispiel Azocyclotin, Cyhexatin, Fenbutatin-oxide

Entkoppler der oxidativen Phosphorylierung durch Unterbrechung des H-Protongradienten

Pyrrole,

zum Beispiel Chlorfenapyr

Dinitrophenole,

zum Beispiel Binapacryl, Dinobuton, Dinocap, DNOC

Site-I-Elektronentransportinhibitoren

METI's,

zum Beispiel Fenazaquin, Fenpyroximate, Pyrimidifen, Pyridaben, Tebufenpyrad, Tolfenpyrad

Hydramethylnon

Dicofol

Site-II-Elektronentransportinhibitoren

Rotenone

Site-III-Elektronentransportinhibitoren

Acequinocyl, Fluacrypyrim

Mikrobielle Disruptoren der Insektendarmmembran

Bacillus thuringiensis-Stämme

Inhibitoren der Fettsynthese

Tetronsäuren,

zum Beispiel Spirodiclofen, Spiromesifen

Tetramsäuren,

zum Beispiel Spirotetramat

Carboxamide,

zum Beispiel Flonicamid

Oktopaminerge Agonisten,

zum Beispiel Amitraz

Inhibitoren der Magnesium-stimulierten ATPase,

Propargite

Nereistoxin-Analoga,

zum Beispiel Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiosultap-sodium

Agonisten des Ryanodin-Rezeptors,

Benzoessäuredicarboxamide,

zum Beispiel Flubendiamid

Anthranilamide,

zum Beispiel DPX E2Y45 (3-bromo-N-{4-chloro-2-methyl-6-[(methylamino)carbonyl]phenyl}-1-(3-chloropyridin-2-yl)-1H-pyrazole-5-carboxamide)

Biologika, Hormone oder Pheromone

Azadirachtin, Bacillus spec., Beauveria spec., Codlemone, Metarrhizium spec., Paecilomyces spec., Thuringiensin, Verticillium spec.

Wirkstoffe mit unbekannten oder nicht spezifischen Wirkmechanismen Fraßhemmer,
zum Beispiel Cryolite, Flonicamid, Pymetrozine
Milbenwachstumshemmer,
zum Beispiel Clofentezine, Etoxazole, Hexythiazox

Amidoflomet, Benclothiaz, Benzoximate, Bifenazate, Bromopropylate, Buprofezin, Chinomethionat, Chlordimeform,
Chlorobenzilate, Chloropicrin, Clothiazoben, Cycloprene, Cyflumetofen, Dicyclanil, Fenoxacrim, Fentrifanil, Fluben-
zimine, Flufenerim, Flutenzin, Gossypure, Hydramethylnone, Japonilure, Metoxadiazone, Petroleum, Piperonyl
butoxide, Potassium oleate, Pyridalyl, Sulfluramid, Tetradifon, Tetrasul, Triarathene, Verbutin.

[0012] Die vorstehend aufgeführten Insektizide (Akarizide, Nematizide) sind z.B. bekannt aus "The Pesticide Manual",
12. Auflage (2000) bis 14. Auflage (2006), The British Crop Protection Council oder den nach den einzelnen Wirkstoffen
aufgeführten Literaturstellen.

[0013] Bevorzugte Insektizide sind solche aus der Gruppe der Acetylcholin-Rezeptor-Agonisten/-Antagonisten, vor-
zugsweise Chloronicotinyle (Neonicotinoide), wie Acetamiprid, Clothianidin, Dinotefuran, Imidacloprid, Nitenpyram, Ni-
thiazine, Thiacloprid, Thiamethoxam, insbesondere Imidacloprid und Thiacloprid und aus der Gruppe der Inhibitoren
der Fettsynthese, vorzugsweise Tetramsäuren, wie Spirotetramat.

[0014] Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmittel enthalten in der Regel 0,01 bis
99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-%, der Wirkstoffe aus der Gruppe der Insektizide. Die flächenbezogenen
Aufwandmengen der Komponente (A) liegen im allgemeinen zwischen 10 und 2000 g AS/ha (AS = Aktivsubstanz, d. h.
Aufwandmenge bezogen auf den aktiven Wirkstoff), bevorzugt zwischen 50 und 300 g AS/ha.

[0015] Tributoxyethylphosphat (TBEP) als Komponente (B) hat die CAS Regno: 78-51-3 und wird unter diesem Eintrag
in der Fachliteratur in seinen weiteren Eigenschaften ausführlich beschrieben.

[0016] Der Gehalt an TBEP (B) in den bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmitteln ist
abhängig von der flächenbezogenen Applikationsmenge pro Hektar (ha) und muss daher entsprechend angepasst
werden. Dies gilt auch für die Herstellung einer Applikationslösung, beispielsweise einer Spritzbrühe, beim Einsatz des
erfindungsgemäßen Verfahrens. Die flächenbezogenen Applikationsmengen für TBEP (B) liegen zwischen 0,5 und 150
g/ha, bevorzugt 1 bis 50 g/ha, besonders bevorzugt 5 bis 20 g/ha, wobei das Volumen der Spritzbrühe in der Regel
zwischen 100-1000 Uha liegt.

[0017] Gegebenenfalls kann als Komponente (C) bei der Herstellung von Pflanzenschutzmitteln für das erfindungs-
gemäße Verfahren und/oder der Applikation gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens, bevorzugt in Form von Spritz-
brühen, die Zugabe eines oder mehrerer Emulgatoren notwendig sein. Geeignete Emulgatoren sind aus der Gruppe
der ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren und deren Gemische mit HLB-Werten von 10 bis 17 (z.B. Emulgator
1371 B). Sie können entweder direkt und/oder durch die Formulierung der Komponenten (A) und/oder (B) zugesetzt
werden.

[0018] Als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe (Komponente D), die in den, gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren,
vorzugsweise flüssige Formulierungen enthalten sein können, kommen alle üblichen Formulierungsmittel in Frage, wie
organische Solventien, Entschäumer, von Komponente (C) verschiedene Emulgatoren, Dispergiermittel, Konservie-
rungsmittel, Säuren und Basen, Farbstoffe, Füllstoffe und auch Wasser.

[0019] Als organische Solventien kommen alle üblichen organischen Lösungsmittel in Betracht, welche die eingesetz-
ten agrochemischen Wirkstoffe gut lösen. Vorzugsweise genannt seien aliphatische und aromatische, gegebenenfalls
halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol, Solvesso®, Pflanzen- und Mineralöle, wie Testbenzin, Petroleum,
Alkylbenzole und Spindelöl, weiterhin Propylencarbonat, Tetrachlormethan, Chloroform, Methylenchlorid und Dichlor-
methan, außerdem Ester, wie Ethylacetat, Lactate ferner Lactone, wie Butyrolacton, außerdem Lactame, wie N-Methyl-
pyrrolidon, N-Octylpyrrolidon, N-Dodecylpyrrolidon N-Octylcaprolactam und N-Methylcaprolactam, γ -Butyrolacton, Di-
methylformamid sowie Tributylphosphat.

[0020] Als Entschäumer kommen übliche, in Formulierungen von agrochemischen Wirkstoffen vorhandene Entschäu-
mer in Frage. Beispielhaft genannt seien Silikonöle, Dispersionen von Silikonölen, Magnesiumstearat, Phosphin- und
Phosphonsäuren, insbesondere Fluowet PL 80®.

[0021] Als von Komponente (C) verschiedene Emulgatoren kommen übliche, in Formulierungen von agrochemischen
Wirkstoffen vorhandene oberflächenaktive Substanzen in Frage. Beispielhaft genannt seien ethoxylierte Nonylphenole,
Polyethylenglykolether von linearen Alkoholen, Endgruppen-verschlossene und nicht Endgruppen-verschlossene alk-
oxylierte lineare und verzweigte, gesättigte und ungesättigte Alkohole, Umsetzungsprodukte von Alkylphenolen mit
Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, Ethylenoxid- Propylenoxid-Blockcopolymer, Polyethylenglykole und Polypropylen-
glykole, weiterhin Fettsäureester, Endgruppen-verschlossene und nicht Endgruppen-verschlossene alkoxylierte lineare
und verzweigte, gesättigte und ungesättigte Fettsäuren, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Arylsulfate,
ethoxylierte Arylalkylphenole, wie zum Beispiel Tristyryl-phenol-ethoxylat mit durchschnittlich 16 Ethylenoxid-Einheiten
pro Molekül, weiterhin ethoxylierte und propoxylierte Arylalkylphenole sowie sulfatierte oder phosphatierte Arylalkylphe-
nol-ethoxylate bzw. -ethoxy- und -propoxylate.

[0022] Als Dispergiermittel kommen alle üblicherweise in Pflanzenschutzmitteln für diesen Zweck eingesetzten Substanzen in Betracht. Vorzugsweise genannt seien, neben den oben unter von Komponente (C) verschiedenen Emulgatoren genannten Verbindungen, natürliche und synthetische, wasserlösliche Polymere, wie Gelatine, Stärke und Cellulosederivate, insbesondere Celluloseester und Celluloseether, ferner Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Ligninsulfonate, Polymethacrylsäure und Co-Polymerisate aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern, und außerdem auch mit Alkalimetallhydroxid neutralisierte Co-Polymerisate aus Methacrylsäure und Methacrylsäureester.

[0023] Als Konservierungsmittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenbehandlungsmitteln vorhandenen Substanzen in Betracht. Als Beispiele genannt seien Preventol® und Proxel®.

[0024] Als Farbstoffe kommen alle für die Herstellung von Pflanzenschutzmitteln üblichen anorganischen oder organischen Farbstoffe in Frage. Beispielhaft genannt seien Titandioxid, Farbruß, Zinkoxid und Blaupigmente.

[0025] Als Füllstoffe kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenschutzmitteln eingesetzten Substanzen in Betracht. Vorzugsweise genannt seien anorganische Partikel, wie Carbonate, Silikate und Oxide mit einer mittleren Teilchengröße von 0,005 bis 10 µm, besonders bevorzugt von 0,02 bis 2 µm. Beispielhaft erwähnt seien Siliziumdioxid, sogenannte hochdisperse Kieselsäure, Kieselgele, sowie natürliche und synthetische Silikate und Alumosilikate.

[0026] Als Verbindungen, die als Emulsions-Stabilisatoren und/oder Kristallisationsinhibitoren wirken, kommen alle üblicherweise für diesen Zweck in Pflanzenschutzmitteln eingesetzte Substanzen in Betracht.

[0027] Der Gehalt an den einzelnen Komponenten in den bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmitteln und die flächenbezogenen Applikationsmenge beim Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens kann innerhalb eines größeren Bereichs variiert werden.

[0028] Zu den für die bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmitteln mit den Komponenten (A) und (B) sowie gegebenenfalls den Komponenten (C) und/oder (D) in Frage kommenden Formulierungstypen gehören prinzipiell alle Formulierungen, die auf Pflanzen oder deren Vermehrungsgut ausgebracht werden. Die zu deren Herstellung verwendeten Verfahren sind dem Fachmann allgemein geläufig und beispielsweise beschrieben in Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie" Band 7, C. Hanser Verlag München, 4. Aufl., 1986; J.W. van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker N.Y., 1973, K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London, oder Mollet, Grubenmann, "Formulierungstechnik", Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, 2000.

[0029] Daneben kommen für die einzelnen Komponenten des erfindungsgemäßen Verfahrens prinzipiell auch alle Formulierungstypen in Frage.

[0030] Beispiele für Formulierungstypen sind die im "Manual on development and use of FAO and WHO specifications for pesticides" (FAO and WHO, 2002, appendix E) erwähnten (jeweils Verwendung der GCPF-Formulierungskodes mit englischer Abkürzung und Bezeichnung): AL Any other liquid; AP Any other powder; CF Capsule Suspension for Seed Treatment; CG Encapsulated granule; CL Contact liquid or gel; CP Contact powder; CS Capsule suspension; DC Dispersible concentrate; DP Dustable powder; DS Powder for dry seed treatment; EC Emulsifiable concentrate; ED Electrochargeable liquid; EG Emulsifiable Granule; EO Emulsion, water in oil; EP emulsifiable powder; ES Emulsion for seed treatment; EW Emulsion, oil in water; FG Fine granule; FS Flowable concentrate for seed treatment; GF Gel for Seed Treatment; GG Macrogranule; GL Emulsifiable gel; GP Flo-dust; GR Granule; GS Grease; GW Water soluble gel; HN Hot fogging concentrate; KK Combi-pack solid/liquid; KL Combi-pack liquid/liquid; KN Cold fogging concentrate; KP Combi-pack solid/solid; LA Lacquer; LS Solution for seed treatment; ME Microemulsion; MG Microgranule; OD Oil dispersion; OF Oil miscible flowable concentrate/oil miscible suspension; OL Oil miscible liquid; OP Oil dispersible powder; PA Paste; PC Gel or paste concentrate; PO Pour-on; PR Plant rodlet; PT Pellet; SA Spot-on; SC suspension concentrate; SD suspension concentrate for direct application; SE Suspo-emulsion; SG Water soluble granule; SL Soluble concentrate; SO Spreading oil; SP Water soluble powder; SS Water soluble powder for seed treatment; ST Water soluble tablet; SU Ultra-low volume (ULV) suspension; TB Tablet; TC Technical material; TK Technical concentrate; UL Ultra-low volume (ULV) liquid; WG Water dispersible granules; WP Wettable powder; WS Water dispersible powder for slurry seed treatment; WT Water dispersible tablet; XX Others.

[0031] Bevorzugt sind flüssige Formulierungstypen. Hierzu gehören die Formulierungstypen OD Oil dispersion; DC (GCPF-Formulierungskode für dispergierbares Konzentrat); EC (GCPF-Formulierungskode für Emulsionskonzentrat); EW (GCPF-Formulierungskode für Öl-in-Wasser-Emulsion); ES (GCPF-Formulierungskode für Emulsionsbeize); FS (GCPF-Formulierungskode für Mehrphasenkonzentrat zur Saatgutbehandlung); EO (GCPF-Formulierungskode für Wasser in Öl Emulsion); ME (GCPF-Formulierungskode für Mikroemulsion); SE (GCPF-Formulierungskode für Suspoemulsion); SL (GCPF-Formulierungskode für wasserlösliches Konzentrat); CS (GCPF-Formulierungskode für Kapselsuspension) und AL (GCPF-Formulierungskode für gebrauchsfertige Flüssigformulierung, sonstige Flüssigkeiten zur unverdünnten Anwendung).

[0032] Besonders bevorzugt sind Öldispersionen (syn. oil dispersion; Formulierungstyp OD) und Emulsionskonzentrate (Formulierungstyp EC).

[0033] In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 90 Gew.-%; der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus TBEP (B) und üblichen Formulierungsbestandteilen (Emulgator, Hilfs- und Zusatzstoffen), welches für alle

Formulierungen gilt. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0.05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%. Bei Öldispersionen kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 50, vorzugsweise 3 bis 30 Gew.-% betragen.

[0034] Weiterhin Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadorganismen, vorzugsweise schädlichen Tieren, vorzugsweise schädlichen Arthropoden, wie Insekten und Spinnentieren, Helminthen und Mollusken, besonders bevorzugt schädlichen Arthropoden und Helminthen, wobei die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Komponenten, bevorzugt in einer wirksamen Menge, auf die von den Schadorganismen befallenen Pflanzen appliziert wird.

[0035] Die Erfindung betrifft weiterhin auch erfindungsgemäße Verfahren, enthaltend mindestens die Komponenten (A) und (B), die in einer bevorzugten Ausführungsform überadditive Effekte (Synergismus) zeigen. Aufgrund der verbesserten Kontrolle der Schadorganismen durch die erfindungsgemäßen Verfahren wird es möglich, die Aufwandmenge zu senken und/oder die Sicherheitsmarge zu erhöhen. Beides ist sowohl ökonomisch als auch ökologisch sinnvoll. Die Wahl der von den Komponenten (A) und (B) einzusetzenden Mengen und das Verhältnis der Komponenten (A) : (B) sind dabei von einer ganzen Reihe von Faktoren abhängig.

[0036] Die Herstellung der bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmittel erfolgt z.B. in der Weise, dass man die Komponenten in den jeweils gewünschten Verhältnissen miteinander vermischt. Handelt es sich bei dem Insektizid, im Folgenden als agrochemischer Wirkstoff bezeichnet, um eine Festsubstanz, so setzt man diesen im allgemeinen entweder in fein gemahlener Form oder in Form einer Lösung oder Suspension in einem organischen Solvens oder Wasser ein. Ist der agrochemische Wirkstoff flüssig, so erübrigt sich häufig die Verwendung eines organischen Lösungsmittels. Es ist außerdem möglich, einen festen agrochemischen Wirkstoff in Form einer Schmelze einzusetzen.

[0037] Die Temperaturen können bei der Durchführung des Verfahrens in einem bestimmten Bereich variiert werden. Man arbeitet im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 60°C.

[0038] Zur Herstellung der bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmittel geht man im Allgemeinen so vor, dass man TBEP (B) mit einem oder mehreren der agrochemischen Wirkstoffe (A) sowie gegebenenfalls mit dem Emulgator (C) und den Hilfs- und Zusatzstoffen (D) vermischt. Die Reihenfolge, in der die Komponenten miteinander vermischt werden, hängt vom jeweiligen Formulierungstyp ab.

[0039] Zur Durchführung des Herstellungsverfahrens kommen übliche Geräte in Betracht, die zur Herstellung von agrochemischen Formulierungen eingesetzt werden.

[0040] Zum Einsatz des bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmittels und zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können als Applikationsformen alle, dem Fachmann als gebräuchlich bekannten Verfahren verwendet werden; beispielsweise genannt seien: Spritzen, Tauchen, Nebeln sowie eine Reihe spezieller Verfahren zur direkten unter- oder oberirdischen Behandlung von gesamten Pflanzen oder Teilen (Saatgut, Wurzel, Stolonen, Stengel, Stamm, Blatt), wie beispielsweise Stamminjektion bei Bäumen oder Stengelbandagen bei perennierenden Pflanzen, und eine Reihe spezieller indirekter Applikationsverfahren.

[0041] Die jeweilige flächen- und/oder objektbezogene Aufwandmenge der bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmittel unterschiedlichster Formulierungstypen und des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Bekämpfung der genannten Schadorganismen variiert sehr stark. Im Allgemeinen werden hierfür die, dem Fachmann als gebräuchlich für das jeweilige Einsatzgebiet bekannten Applikationsmedien in den gebräuchlichen Mengen eingesetzt; wie beispielsweise von mehreren hundert Liter Wasser pro Hektar bei Standard-Spritzverfahren über wenige Liter Öl pro Hektar bei der 'Ultra Low Volume'-Flugzeugapplikation bis hin zu wenigen Millilitern einer physiologischen Lösung bei Injektionsverfahren. Die Konzentrationen der bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmittel in den entsprechenden Applikationsmedien variieren daher in einem weiten Bereich und sind vom jeweiligen Einsatzgebiet abhängig. Im Allgemeinen werden Konzentrationen verwendet, die dem Fachmann als gebräuchlich für das jeweilige Einsatzgebiet bekannt sind. Bevorzugt sind Konzentrationen von 0,01 Gew.-% bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 Gew.-% bis 90 Gew.-%.

[0042] Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmittel unterschiedlichster Formulierungstypen, wie auch die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens notwendigen Komponenten, können z.B. in den für Flüssigpräparate üblichen Zubereitungsformen entweder als solche oder nach vorherigem Verdünnen mit Wasser ausgebracht werden, also z.B. als Emulsionen, Suspensionen oder Lösungen. Die Anwendung erfolgt dabei nach üblichen Methoden, also z.B. durch Verspritzen, Gießen oder Injizieren.

[0043] Die Aufwandmenge an den bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmitteln unterschiedlichster Formulierungstypen, wie auch die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens notwendigen Komponenten, kann innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Sie richtet sich nach den jeweiligen Insektiziden

und nach deren Gehalt in den Formulierungen.

[0044] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Förderung der Penetration von Wirkstoffen in Pflanzen wird das zu verwendende TBEP (B) in der Regel zusammen mit dem bzw. den Wirkstoffen (A) oder unmittelbar hintereinander ausgebracht, vorzugsweise in Form einer Spritzbrühe, welche TBEP (B) in erfindungsgemäßen Mengen und den oder die Wirkstoffe (A) in wirksamen Mengen und gegebenenfalls einen oder mehrere Emulgatoren (C) enthält. Zusätzlich können weitere übliche Hilfs- und Zusatzmittel zugesetzt werden. Die Spritzbrühe wird bevorzugt auf Basis von Wasser und/oder einem Öl, z.B. einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff wie Kerosin oder Paraffin hergestellt. Dabei können die Komponenten für das erfindungsgemäße Verfahren entweder als Tankmischung oder über eine "FertigFormulierung" ("ready-to-use formulation"; Co-Formulierung) realisiert werden.

[0045] Im Falle von schädlichen Tieren ist das Aufbringen auf vor diesen Schadorganismen zu schützende Pflanzen bevorzugt. Verfahren zur therapeutischen Anwendung bei Mensch und Tier sind dabei ausgeschlossen.

[0046] Die erfindungsgemäß behandelten Pflanzen sind alle Arten von Kulturpflanzen. Was den Schutz von Kulturpflanzen durch Applikation von Insektiziden betrifft, ist die Anwendung in wirtschaftlich bedeutenden, beispielsweise auch transgenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z.B. von Getreide, wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis, Maniok und Mais, oder auch Kulturen von Erdnuss, Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten bevorzugt.

[0047] Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Pflanzenschutzmittel, sowie die erfindungsgemäßen Verfahren, weisen eine Reihe von Vorteilen auf. So wird die allgemeine Penetration der Wirkstoffe in das Pflanzengewebe durch TBEP deutlich verbessert. Das schnellere Einsetzen der Penetration bewirkt somit auch eine höhere Regenfestigkeit. Gleichzeitig ist die Penetration bei niedrigeren Temperaturen (beispielsweise kleiner 15° C) verbessert. Im Hinblick auf die Kulturpflanzenverträglichkeit erwies sich in Versuchen TBEP als verträglicher als andere Alkylester-Additive. Insgesamt ermöglicht die Verwendung von TBEP damit Einsparungen an den eingesetzten Wirkstoffen. Daneben ist TBEP weniger belastend für die Umwelt, da es über eine reduzierte Flüchtigkeit verfügt.

[0048] Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert ohne sie darauf zu beschränken.

Beispiele

Penetrationstest

[0049] In diesem Test wurde die Penetration von Wirkstoffen durch enzymatisch isolierte Kutikeln von Apfelbaumblättern gemessen. Die Kutikeln repräsentieren alle grünen Pflanzenteile, wie Blattspreite, Blattstiel, Stengel, Stamm, Hypokotyl und viele Früchte.

[0050] Verwendet wurden Blätter, die in voll entwickeltem Zustand von Apfelbäumen der Sorte Golden Delicious abgeschnitten wurden. Die Isolierung der Kutikeln erfolgte in der Weise, dass

- zunächst auf der Unterseite mit Farbstoff markierte und ausgestanzte Blattscheiben mittels Vakuuminfiltration mit einer auf einen pH-Wert zwischen 3 und 4 gepufferten Pectinase-Lösung (0,2 bis 2 Gew.-%ig) gefüllt wurden,
- dann Natriumazid hinzugefügt wurde und
- die so behandelten Blattscheiben bis zur Auflösung der ursprünglichen Blattstruktur und zur Ablösung der nicht zellulären Kutikula stehen gelassen wurden.

[0051] Danach wurden nur die von Spaltöffnungen und Haaren freien Kutikeln der Blattoberseiten weiter verwendet. Sie wurden mehrfach abwechselnd mit Wasser und einer Pufferlösung vom pH-Wert 7 gewaschen. Die erhaltenen sauberen Kutikel wurden schließlich auf Teflonplättchen aufgezogen und mit einem schwachen Luftstrahl geglättet und getrocknet.

[0052] Im nächsten Schritt wurden die so gewonnenen Kutikelmembranen für Membran-Transport-Untersuchungen in Diffusionszellen (= Transportkammern) aus Edelstahl eingelegt. Dazu wurden die Kutikeln mit einer Pinzette mittig auf die mit Silikonfett bestrichenen Ränder der Diffusionszellen platziert und mit einem ebenfalls gefetteten Ring verschlossen. Die Anordnung wurde so gewählt, dass die morphologische Außenseite der Kutikeln nach außen, also zur Luft, gerichtet war, während die ursprüngliche Innenseite dem Inneren der Diffusionszelle zugewandt war. Die Diffusionszellen waren mit Wasser bzw. mit einem Gemisch aus Wasser und Lösungsmittel gefüllt.

[0053] Zur Bestimmung der Penetration wurden jeweils 10 µl einer Spritzbrühe der in den Beispielen genannten Zusammensetzung auf die Außenseite einer Kutikula appliziert.

[0054] In den Spritzbrühen wurden jeweils die unten in den Tabellen aufgelisteten Lösungsmittel (Leitungswasser oder einem Gemisch aus Aceton 20 Gew.-% / Leitungswasser 80 Gew.-%) verwendet.

[0055] Nach dem Auftragen der Spritzbrühen ließ man jeweils das Lösungsmittel verdunsten, drehte dann jeweils die

EP 2 117 318 B1

Kammern um und stellte sie in thermostatisierte Wannen, wobei auf die Außenseite der Kutikula Luft mit einer definierten Temperatur und Luftfeuchtigkeit geblasen wurde. Die einsetzende Penetration fand daher bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60 % und einer eingestellten Temperatur von 20 bzw. 25 °C statt. Die Wirkstoffpenetration wurde mit radioaktiv markiertem Wirkstoff gemessen.

Tabelle 1: Penetration* von Thiacloprid (Insektizid) mit TBEP (emulgiert) im Vergleich zur Kontrolle*

Wirkstoff ohne/mit TBEP	% Penetration nach 3 h**	% Penetration nach 24 h**
0,18 g/l Thiacloprid (A) ohne TBEP	0,1	0,8
0,18 g/l Thiacloprid (A) + 0,21 g/l TBEP (B) + 0,09 g/l Emulgator 1371 B (C)	3,9	6,6
0,18 g/l Thiacloprid (A) + 0,7 g/l TBEP (B) + 0,3 g/l Emulgator 1371 B (C)	23,3	41,5
0,18 g/l Thiacloprid (A) + 2,1 g/l TBEP (B) + 0,9 g/l Emulgator 1371 B (C)	47,2	89,3
* Wirkstoff gelöst in Leitungswasser; ** Mittelwerte aus 4-8 Wiederholungen für die Penetration durch Apfelblattkutikeln (Temperatur = 20°C, rel. Luftfeuchte 60 %); Thiacloprid (Hersteller Bayer CropScience).		

Tabelle 2: Förderung der Penetration verschiedener Insektizide* durch TBEP im Vergleich zur Kontrolle

Wirkstoff ohne/mit TBEP	% Penetration nach 3 h**	% Penetration nach 24 h**
Insektizid 0,3 g/l Thiacloprid (A)	0,1	1,0
0,3 g/l Thiacloprid (A) + 2,0 g/l TBEP (B)	43,5	90
Insektizid 0,3 g/l Spirotetramat (A)	0	0,3
0,3 g/l Spirotetramat (A) + 2,0 g/l TBEP (B)	11,5	38,1
* Wirkstoff gelöst in Leitungswasser (Thiacloprid) oder einem Gemisch aus Aceton/ Leitungswasser (20/80 Gew.-%; Spirotetramat); ** Mittelwerte aus 4-8 Wiederholungen für die Penetration durch Apfelblattkutikeln (Temperatur = 20-25°C, rel. Luftfeuchte 56-60 %); Thiacloprid (Hersteller Bayer CropScience), Spirotetramat (cis-3-(2,5-dimethylphenyl)-8-methoxy-2-oxo-1-azaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl ethyl carbonate, Hersteller Bayer CropScience).		

[0056] Wie anhand der in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Beispiele zu erkennen ist, führt TBEP zu einer beträchtlichen Aufnahmesteigerung der Wirkstoffe.

EP 2 117 318 B1

Tabelle 3: Vergleichsversuche verschiedener Verbindungen als Penetrationsförderer des insektiziden Wirkstoffs Imidacloprid *

Wirkstoff ohne/mit Penetrationsförderer ***	% Penetration nach 3 h**	% Penetration nach 24 h**
Insektizid 0,1 g/l Imidacloprid (A)	0,3	0,5
0,1 g/l Imidacloprid (A) + 2 g/l TBP (B)	58	80
0,1 g/l Imidacloprid (A) + 2 g/l TBP (B) + 0,1 g/l Emulgator 1371B (C)	63	74
0,1 g/l Imidacloprid (A) + 2 g/l TPP (B)	26	37
0,1 g/l Imidacloprid (A) + 2 g/l TPP (B) + 0,1 g/l Emulgator 1371B (C)	19	31
0,1 g/l Imidacloprid (A) + 2 g/l TBEP (B)	69	92
0,1 g/l Imidacloprid (A) + 2 g/l TBEP (B) + 0,1 g/l Emulgator 1371 B (C)	75	88
* Wirkstoff gelöst in Leitungswasser; ** Mittelwerte aus 10 Wiederholungen für die Penetration durch Apfelblattkutikeln (T = 20-25°C, rel. Luftfeuchte 56-60 %); Imidacloprid (Hersteller Bayer CropScience); *** TBP = Tributylphosphat und TPP = Tripropylphosphat (Stand der Technik: EP 579052 A2); TBEP = Tributoxyethylphosphat (erfindungsgemäß).		

[0057] Wie anhand der in Tabelle 3 aufgeführten Beispiele zu erkennen ist, führt das erfindungsgemäße TBEP zu einer vorteilhaft höheren Aufnahmesteigerung von Wirkstoffen als die Penetrationsförderer des Standes der Technik. Dieses Ergebnis ist überraschend und war in Hinblick auf den Stand der Technik nicht zu erwarten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Förderung der Penetration von Wirkstoffen durch die Kutikula einer Pflanze in die Pflanze, wobei man die Komponenten

(A) einen oder mehrere Wirkstoffe aus der Gruppe der Insektizide, Akarizide, Nematizide, Molluskizide, Rodentizide und Repellents,

(B) Tributoxyethylphosphat (TBEP) in Dosierungen von 2, 5 bis 150,0 g/ha und

(C) gegebenenfalls einen oder mehrere Emulgatoren, vorzugsweise aus der Gruppe der ionischen und nicht-ionischen Emulgatoren und deren Gemische mit HLB-Werten von 10 bis 17,

gleichzeitig oder sequentiell auf die von den Schadorganismen befallenen Pflanzen appliziert.

Claims

1. Method for enhancing the penetration of active substances through the cuticle of a plant into the plant, wherein the components

(A) one or more active substances selected from the group consisting of the insecticides, acaricides, nematocides,

EP 2 117 318 B1

molluscicides, rodenticides and repellents,

(B) tributoxyethyl phosphate (TBEP) in doses of from 2.5 to 150.0 g/ha and

(C) optionally one or more emulsifiers, preferably selected from the group consisting of the ionic and nonionic emulsifiers and mixtures thereof having HLB values of from 10 to 17,

are applied simultaneously or sequentially to the plants attacked by the harmful organisms.

Revendications

1. Procédé pour faciliter la pénétration de substances actives, à travers la cuticule d'une plante, dans la plante, dans lequel on applique les composants

(A) une ou plusieurs substances actives, choisies dans le groupe des insecticides, acaricides, nématocides, mollusquicides, rodenticides et agents à effet répulsif,

(B) du phosphate de tributoxyéthyle (TBEP) à des doses de 2, 5 à 150,0 g/ha et

(C) éventuellement un ou plusieurs émulsifiants, de préférence choisis dans le groupe des émulsifiants ioniques et des émulsifiants non ioniques et des mélanges de ceux-ci, à valeurs HLB (rapport hydrophile-lipophile) de 10 à 17,

simultanément ou séquentiellement sur les plantes attaquées par les organismes nuisibles.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentedokumente

- WO 20051104844 A [0003]
- DE 3513889 A1 [0003]
- EP 579052 A2 [0003] [0058]
- WO 01147356 A1 [0005]
- EP 1251736 B1 [0005]
- WO 0056146 A1 [0005]
- EP 1164842 B1 [0005]
- JP 08291004 A [0005]
- US 5674517 A [0005]
- GB 2022070 A [0005]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- The Pesticide Manual. 2000 [0013]
- THE PESTICIDE MANUAL. British Crop Protection Council, 2006 [0013]
- **Winnacker-Küchler.** Chemische Technologie. C. Hanser Verlag, 1986, vol. 7 [0029]
- **J.W. van Valkenburg.** Pesticide Formulations. Marcel Dekker, 1973 [0029]
- **K. Martens.** Spray Drying Handbook. G. Goodwin Ltd, 1979 [0029]
- **Mollet, Grubenmann.** Formulierungstechnik. Wiley-VCH-Verlag, 2000 [0029]